

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-154066

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl. C04B 35/80

(21)Application number : 11-049764 (71)Applicant : SENSHIN ZAIRYO RIYO GAS
GENERATOR KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 26.02.1999 (72)Inventor : NAKAYASU TETSUO

(30)Priority

Priority number : 10261934 Priority date : 16.09.1998 Priority country : JP

(54) MATRIX FOR HIGH PERFORMANCE CERAMICS-BASE COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the heat and oxidation resistances and mechanical characteristics of a matrix in a ceramics-base composite material containing inorganic fibers as a reinforcing material by using silicon carbide ceramics and an oxide phase dispersed in the ceramics.

SOLUTION: The oxide phase in the matrix is preferably a crystalline oxide, an amorphous glass or glass ceramics. The silicon carbide ceramics preferably have the structure of an amorphous component (a) consisting essentially of Si, Ti and/or Zr, C and O; a crystalline aggregate (b) of the component (a) and β -SiC and TiC and/or ZrC having $\leq 1,000$ nm size; or an amorphous mixed system (c) consisting of the crystalline part of the component (b) and SiO_x and TiO_x and/or ZrO_x ($0 < x \leq 2$) existing near the crystalline part. The mean element composition (wt.%) of the components (a), (b) and (c) contains 30-80% Si, 15-69% C and 0.005-20% O.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3557939

[Date of registration] 28.05.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-04136

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.03.2004

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-154066

(P2000-154066A)

(43)公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト(参考)

C 0 4 B 35/80

C 0 4 B 35/80

G

審査請求 有 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-49764

(22)出願日 平成11年2月26日(1999.2.26)

(31)優先権主張番号 特願平10-261934

(32)優先日 平成10年9月16日(1998.9.16)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 594012069

株式会社先進材料利用ガスジェネレータ研
究所

東京都豊島区北大塚一丁目13番4号

(72)発明者 中安 哲夫

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内株式会社先進材
料利用ガスジェネレータ研究所宇部分室内

(74)代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 高性能セラミックス基複合材料用マトリックス

(57)【要約】

【課題】 耐熱性、耐酸化性及び機械的特性に優れた高
強度複合材料用マトリックスを提供すること。

【解決手段】 無機繊維を強化材としたセラミックス基
複合材料におけるマトリックスが、炭化ケイ素系セラミ
ックスと該炭化ケイ素系セラミックス中に分散された酸
化物相とからなることを特徴とする高性能セラミックス
基複合材料用マトリックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機繊維を強化材としたセラミックス基複合材料におけるマトリックスが、炭化ケイ素系セラミックスと該炭化ケイ素系セラミックス中に分散された酸化物相とからなることを特徴とする高性能セラミックス基複合材料用マトリックス。

【請求項2】 上記酸化物相が、酸化物、ガラス又はガラスセラミックスであることを特徴とする請求項1記載の高性能セラミックス基複合材料用マトリックス。

【請求項3】 上記炭化ケイ素系セラミックスが、下記構造(1)であることを特徴とする請求項1記載の高性能セラミックス基複合材料用マトリックス。

構造(1)；

(a)実質的にSiと、Ti及び／又はZrと、Cと、Oとからなる非晶質；

(b) (b-1)上記(a)の非晶質並びに(b-2)1000nm以下の β -SiCと、TiC及び／又はZrCとの結晶質の集合体；または

(c) (c-1)上記(b-2)の結晶質並びに(c-2)その近傍に存在するSiO_xと、TiO_x及び／又はZrO_x (0 < x ≤ 2) とからなる非晶質の混合系であり；且つ上記

(a)、(b)及び(c)の平均の元素組成が、Siが30～80重量%、Cが15～69重量%、Oが0.005～20重量%である構造。

【請求項4】 上記炭化ケイ素系セラミックスが、下記構造(2)であることを特徴とする請求項1記載の高性能セラミックス基複合材料用マトリックス。

構造(2)；

(d) 実質的にSiとCとOとからなる非晶質；

(e) (e-1)1000nm以下の β -SiC結晶質の集合体と、(e-2)非晶質SiO₂及び／又は上記(d)の非晶質との集合体；または

(f) (f-1)上記(e-1)の結晶質及び／又は上記(e)の集合体と、(f-2)炭素の凝集体との混合物であり；且つ上記(d)、(e)及び(f)の平均の元素組成が、Siが30～80重量%、Cが10～65重量%、Oが0.005～25重量%である構造。

【請求項5】 上記酸化物相が、上記マトリックス全体に対して1～80重量%存在している請求項1記載の高性能セラミックス基複合材料用マトリックス。

【請求項6】 上記酸化物相が、上記マトリックス中に粒子形状で分散しているか、又は連続組織を形成している請求項1記載の高性能セラミックス基複合材料用マトリックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機繊維を強化材としたセラミックス基複合材料用マトリックスに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、宇宙・航空分野等に用いる材料として、耐熱性、機械的特性に優れた材料が種々開発されており、その代表的なものとしてセラミックス基複合材料等が提案されている。

【0003】かかるセラミックス基複合材料としては、耐熱性及び高温での耐酸化性に優れていることから、強化用無機繊維として炭化ケイ素系繊維が用いられ、マトリックスとして炭化ケイ素系セラミックスが用いられている。一般に大型部材の場合、CVI法（化学気相含浸法）やPIP法（ポリマー含浸焼成法）等によって、炭化ケイ素系繊維の織物に炭化ケイ素系マトリックスを形成して複合材料を得ている。

【0004】しかし、この方法では炭化ケイ素系マトリックスに気孔やマイクロクラックが残存し易い。その結果として、気孔やマイクロクラック周辺に応力の集中が起り、マトリックスから上記繊維に十分な応力伝達が行われず複合材料の強度が低下する問題や、高温酸化雰囲気下において酸素がマトリックスの気孔又はマイクロクラックを通じて侵入し上記繊維を酸化させ複合材料の強度が低下する問題等がある。

【0005】従って、本発明の目的は、耐熱性、耐酸化性及び機械的特性に優れた高強度複合材料用マトリックスを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは種々研究した結果、炭化ケイ素系セラミックス中に酸化物相を分散させたマトリックスを用いることにより、上記目的を達成しうることを知見した。

【0007】本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、無機繊維を強化材としたセラミックス基複合材料におけるマトリックスが、炭化ケイ素系セラミックスと該炭化ケイ素系セラミックス中に分散された酸化物相とからなることを特徴とする高性能セラミックス基複合材料用マトリックスを提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高性能セラミックス基複合材料用マトリックスについて詳細に説明する。本発明の高性能セラミックス基複合材料用マトリックスは、炭化ケイ素系セラミックスと該炭化ケイ素系セラミックス中に分散された酸化物相とから構成される。即ち、上記マトリックスは、炭化ケイ素系セラミックスと酸化物相との複合マトリックスである。

【0009】上記酸化物相としては、結晶質の酸化物、非晶質のケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス及びホウ酸塩ガラス等のガラス並びにガラスセラミックス（結晶化ガラス）等を挙げることができる。

【0010】上記結晶質の酸化物の具体例としては、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、イットリウム、カルシウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、鉄、バリウ

ム、ストロンチウム、ベリリウム、インジウム、ウラン、タンタル、ネオジウム、スカンジウム、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、コバルト、モリブデン、マンガ、ゲルマニウム、ハフニウム、バナジウム、ガリウム、イリジウム、希土類元素等の酸化物及びこれらの複合酸化物が挙げられる。好ましくは、1000℃における熱膨張係数が 8×10^{-6} 以下の酸化物であり、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 ZrSiO_4 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 等が挙げられる。これらのうち、 ZrSiO_4 が特に好ましい。

【0011】上記ガラスセラミックスの具体例としては、主結晶相が β -Spodumeneである $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ 系ガラスセラミックス及び $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラスセラミックス、主結晶相がCordieriteである $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックス、主結晶相がMulliteあるいはCelsianである $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックス及び $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックス、主結晶相がAnorthiteである $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックス、主結晶相がBarium osumiliteである $\text{BaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックス等が挙げられる。これらのうち、 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックス及び $\text{BaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックスが特に好ましい。

【0012】上記酸化物相は、本発明のマトリックス中において粒子形状で分散しても良いし、連続組織（ネットワーク構造）を形成しても良い。上記酸化物相を構成する物質は1種類でも良いし、複数の種類の物質を組み合わせて用いても良い。

【0013】上記酸化物相の形成方法に特に限定はないが、下記方法（イ）～（ハ）等を用いることが形成の容易さから好ましい。

【0014】方法（イ）；上記酸化物相を形成する物質の粉末を用いる方法。

【0015】方法（ロ）；無機化後に上記酸化物相を形成する物質（即ち前駆体）の溶液、例えば原料に前駆体としてのアルコキシドをアルコール等の溶媒に溶かした溶液（ゾル-ゲル法）や、原料に前駆体としての塩を水等の溶媒に溶かした溶液を、炭化ケイ素系セラミックス中に含浸させた後、 NO_2 ガス及び／又は O_2 ガス及び／又は H_2 ガスを含む雰囲気下で熱処理する方法。

【0016】方法（ハ）；CVD法、CVI法又はPVD法等の気相法。CVD法又はCVI法を利用する場合、酸化物相を構成する金属のハロゲン化物、水素化物、有機金属化合物の少なくとも1種類以上のガス又は蒸気と、 NO_2 ガス及び／又は O_2 ガス及び／又は H_2 ガスとの混合物を、それ自体公知のCVD法又はCV

I法の原料ガスとして使用することができる。PVD法を利用する場合は、目的とする酸化物相の組成と同じか若しくはそれに非常に近い組成となるように調整した化合物若しくは混合物をターゲットとして使用するか、又は該化合物若しくは該混合物の複数のターゲットをそれぞれ交互に使用する等して目的とする酸化物相と同組成となるようにPVD処理した後に、必要なら熱処理を行って、酸化物相を形成させることができる。

【0017】本発明のマトリックス中における上記酸化物相の存在量は、マトリックス全体に対して、1～80重量%、特に5～60重量%とすることが、セラミックス複合材料の特性の点から好ましい。

【0018】上記炭化ケイ素系セラミックスとしては、下記構造(1)を有するセラミックス又は下記構造(2)を有するセラミックス等が強度、弾性率、耐熱性、耐酸化性、耐クリープ性等の特性の点から好ましく用いられる。

【0019】構造(1)；

(a) 実質的にSiと、Ti及び／又はZrと、Cと、Oとからなる非晶質；

(b) (b-1)上記(a)の非晶質並びに(b-2)1000nm以下、特に10～500nmの $\beta\text{-SiC}$ と、 TiC 及び／又は ZrC との結晶質の集合体；または

(c) (c-1)上記(b-2)の結晶質並びに(c-2)その近傍に存在する SiO_x と、 TiO_x 及び／又は ZrO_x ($0 < x \leq 2$)とからなる非晶質の混合系であり；且つ上記(a)、(b)及び(c)の平均の元素組成が、Siが30～80重量%、Cが15～69重量%、Oが0.005～20重量%である構造。

【0020】構造(2)；

(d) 実質的にSiとCとOとからなる非晶質、

(e) (e-1)1000nm以下、特に10～500nmの $\beta\text{-SiC}$ 結晶質の集合体と、(e-2)非晶質 SiO_2 及び／又は上記(d)の非晶質との集合体；または

(f) (f-1)上記(e-1)の結晶質及び／又は上記(e)の集合体と、(f-2)炭素の凝集体との混合物であり；且つ上記(d)、(e)及び(f)の平均の元素組成が、Siが30～80重量%、Cが10～65重量%、Oが0.005～25重量%である構造。

【0021】上記構造(1)及び(2)について詳述すると、上記構造(1)の上記(b)における「結晶の集合体」とは、0.1～1000nmの大きさをもった結晶が複数個集合してなるものを意味する。上記(c)における「その近傍」とは、好ましくは上記結晶質の粒子からの距離が100nm以下の領域である。上記(a)～(c)の何れの場合においても、Si、C及びOの平均の元素組成は上述した通りであることが強度、弾性率、耐熱性、耐酸化性、耐クリープ性等の特性の点から好ましい。更に好ましい範囲はSiが40～70重量%、Cが20～40重量%、Oが0.005～18重量%である。

【0022】上記構造(2)の上記(e)における「結晶質の集合体」は上記構造(1)の上記(b)におけるそれと同様の意味である。また、上記(e)における「結晶質の集合体と、非晶質SiO₂及び／又は上記(d)の非晶質との集合体」とは、0.1～1000nmの大きさをもった結晶の集合体の近傍(上記の「その近傍」に同義)に、非晶質SiO₂及び／又は上記(d)の非晶質粒子が複数個集合してなるものが、更に複数個集合してなるものを意味する。上記(f)における炭素の凝集体とは、100nm以下の大きさをもった結晶質及び／又は非晶質からなる炭素の粒子が複数個存在することを意味する。上記(d)～(f)の何れの場合においても、Si、C及びOの平均の元素組成は上述した通りであることが強度、弾性率、耐熱性、耐酸化性、耐クリープ性等の特性の点から好ましい。更に好ましい範囲はSiが40～70重量%、Cが20～40重量%、Oが0.005～20重量%である。

【0023】上記炭化ケイ素系セラミックスの形成方法に特に限定はないが、下記方法(ニ)～(ヘ)等を用いることが形成の容易さから好ましい。

【0024】方法(ニ)；炭化ケイ素系セラミックスの原料粉末を配合して加熱処理又は高温加圧処理する方法。

【0025】方法(ホ)；無機化後に炭化ケイ素系セラミックスとなる炭化ケイ素系セラミックスの前駆重合体、例えばポリカルボシラン、ポリジルコノカルボシラン、ポリチタノカルボシラン、ベルヒドロポリシラザン、ポリシラスチレン、ポリカルボシラザン、ポリシラザン等を、該前駆重合体に対して良溶媒となる有機溶媒、例えばトルエン、キシレン、テトラヒドロフラン等に溶解した溶液を用い、無機繊維のプリフォームを該溶液に含浸し、含浸物から溶媒を除去した後に加熱処理することによって、炭化ケイ素系セラミックスを形成させる方法。この方法においては、内部の空孔のない炭化ケイ素系セラミックスを得るために、上記前駆重合体の含浸、溶媒の除去及び加熱処理の一連の作業を複数回繰り返すことが好ましい。この方法においては、上記前駆重合体の無機化と緻密化あるいは焼結とが同時に進行する。

【0026】方法(ヘ)；CVD法、CVI法又はPVD法等の気相法等による方法。CVD法又はCVI法を利用する場合、炭化ケイ素系セラミックスを構成する金属のハロゲン化物、水素化物、有機金属化合物の少なくとも1種類以上のガス又は蒸気と、C_nH_{2n+2}(n=1以上)ガス及び／又はH₂ガスとの混合物を、それ自体公知のCVD法又はCVI法の原料ガスとして使用することができる。PVD法を利用する場合は、目的とする炭化ケイ素系セラミックスの組成と同じか若しくはそれに非常に近い組成となるように調整した化合物若しくは混合物をターゲットとして使用するか、又は該化合物若

しくは該混合物の複数のターゲットをそれぞれ交互に使用する等して目的とする炭化ケイ素系セラミックスと同組成となるようにPVD処理した後に、必要なら熱処理を行って、炭化ケイ素系セラミックスを形成させることができる。

【0027】上記の各方法(ニ)～(ヘ)における加熱処理温度は通常800℃～2000℃である。加熱処理は、N₂ガス若しくはArガス中のような不活性雰囲気中、真空中又はH₂ガス若しくはCOガス中のような還元性雰囲気中で行われる。

【0028】本発明のマトリックス中における上記炭化ケイ素系セラミックスの存在量は、マトリックス全体に対して、20～99重量%、特に40～95重量%とすることが、セラミックス基複合材料の特性の点から好ましい。

【0029】本発明のマトリックスを用いて得られるセラミックス基複合材料は、高温における機械的特性や疲労特性に優れたものとなる。この理由は定かではないが、i)上記酸化物相によりマトリックス中の応力集中が緩和され、繊維に応力が効果的に伝達される結果、複合材料の強度が向上すること、ii)上記酸化物相によりクラック進展が阻害され且つ高温下におけるマトリックス中のマイクロクラックの自己シール効果により複合材料の耐久性が向上すること等によるものと考えられる。

【0030】本発明のマトリックスを用いてセラミックス基複合材料を形成させる場合に強化材として用いられる無機繊維としては、特に限定はないが、例えば炭化ケイ素系繊維、窒化ケイ素系繊維、アルミナ系繊維、炭素系繊維が好ましく、特に炭化ケイ素系繊維が好ましい。

【0031】上記炭化ケイ素系繊維としては、宇部興産(株)から「チラノ繊維」(登録商標)として市販されている、Si-Ti若しくはZr-C-Oからなる無機繊維又はSi-Al-C-Oからなる多結晶性の無機繊維、あるいは日本カーボン(株)から「ニカロン」(登録商標)、「ハイニカロン」(登録商標)又は「ハイニカロン・タイプS」として市販されているSi-C-Oからなる無機繊維等を挙げることができる。

【0032】本発明のマトリックスを用いて得られるセラミックス基複合材料における上記無機繊維の存在量は、セラミックス基複合材料全体に対して、5～85vol%とすることが好ましい。

【0033】上記セラミックス基複合材料は、上述した炭化ケイ素系セラミックスの形成方法(ニ)～(ヘ)と、上述した酸化物相の形成方法(イ)～(ハ)とを用いて得られたマトリックスと、上記無機繊維とを用いて、下記方法(ト)又は(チ)により容易に製造することができる。

【0034】方法(ト)；上記無機繊維と、上記方法(イ)による酸化物相粉末及び上記方法(ニ)による炭化ケイ素系セラミックス粉末からなる上記マトリックス

とを配合して、加熱処理又は高温加圧処理する方法。この方法においては、上記無機繊維が短繊維であるときは、短繊維状の無機繊維と上記マトリックスの原料粉末とを混合した混合物となす。上記無機繊維が長繊維、織物、不織布又はシート状物であるときは、これらの繊維層と上記マトリックスの原料粉末とを交互に積層した積層物、あるいは上記繊維表面上に上記マトリックスの原料粉末が付着した長繊維繊維束を織物、不織布又はシート状の加工した物の積層物となす。そして、該混合物又は該積層物を所望の形状に成形した後に、あるいは成形と同時に加熱処理して上記マトリックスの原料粉末を緻密化あるいは焼結することによって、セラミックス基複合材料を得ることができる。

【0035】方法(チ)；上記無機繊維の織物、シート若しくは不織布又は短く切断した物等の集合体の内部に、上記方法(イ)～(ハ)による酸化物相と上記方法(ホ)又は(ヘ)による炭化ケイ素系セラミックスとを形成させる方法。この方法においては、酸化物相の分散度合いや酸化物相の割合を変えるために、酸化物相の形成と炭化ケイ素系セラミックスの形成とを交互に繰り返しても良い。また、酸化物相と炭化ケイ素系セラミックスとの形成を同時に行うこともできる。例えば、上記方法(ホ)による炭化ケイ素系セラミックス前駆体重合溶液に上記方法(イ)による酸化物相の粒子を分散させた溶液を、上記無機繊維の集合体に含浸させ、無機化させることができる。

【0036】本発明のマトリックスを用いて得られるセラミックス基複合材料は、高温における機械的特性や疲労特性に優れたものとなる。従って、該セラミックス基複合材料は、極めて過酷な使用環境下である航空・宇宙分野における各種成形物等の材料として特に有用である。

【0037】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下、「部」及び「%」は、特別の断りのないかぎり、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0038】製造例1(炭化ケイ素系セラミックス原料の製造)

5リットルの三口フラスコに無水キシレン2.5リットルとナトリウム400gを投入し、N₂ガス気流下でキシレンの沸点まで加熱した後、ジメチルジクロロシラン1リットルを1時間かけて滴下した。滴下終了後、10時間加熱還流して沈殿物を生成させた。この沈殿物を濾過し、該沈殿物をまずメタノールで洗浄した後、水で洗浄して、白色粉末のポリジメチルシラン410gを得た。これとは別に、ジフェニルジクロロシラン750g及びホウ酸124gをN₂ガス気流下にn-ブチルエーテル中、100～120℃で加熱し、生成した白色樹脂

状物を更に真空中400℃で1時間加熱処理することによってポリボロジフェニルシロキサン515g得た。このポリボロジフェニルシロキサン8.2gと、上記で得られたポリジメチルシラン250gとを混合し、還流管を備えた石英管中、N₂ガス気流下で350℃に加熱し、350℃で攪拌しながら6時間保持し、シロキサン結合を一部含むポリカルボシラン138gを得た。このポリカルボシラン40gとチタンテトラブトキシド7.3gとをキシレン0.3リットルに溶解した後、N₂ガス気流中120℃で30分間、攪拌しながら還流した。その後、キシレンを蒸発させ、さらにN₂ガス気流下300℃で1時間加熱後、放冷し、室温で固体状のポリチタノカルボシランを得た。

【0039】製造例2(酸化物相原料の製造)

BaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂粉末を配合比BaO:MgO:Al₂O₃:SiO₂=14:8:28:50で合計1000gを混合し、ガラス用混合粉末を得た。この混合粉末を白金製坩堝に充填し、1600℃以上に加熱・溶解した後、急冷した。得られたガラスを平均粒径で10μm以下になるように粉碎し、ガラスセラミックス粉末を得た。この粉末を以降、BMA Sガラスセラミックス粉末という。

【0040】製造例3(酸化物相原料の製造)

ジエトキシストロンチウム(Sr(OC₂H₅)₂)、アルミニウムイソプロポキシド(Al(OCH(CH₃)₂)₃)、テトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)を17.7%、40.7%、41.6%の割合で混合したもの100部をイソプロピルアルコール100部に加熱還流させ、溶解させた。この溶液を以降、SAS系ゾルーゲル溶液と呼ぶ。

【0041】実施例1

製造例1で得られたポリチタノカルボシラン100部及びキシレン100部の混合溶液に、製造例2で得られたBMA Sガラスセラミックス粉末を、焼成後の全マトリックス重量に対する該ガラスセラミックス粉末の割合が10%となるように添加して、スラリーを調製した。市販の「チタノ繊維TM-S6」〔商品名、宇部興産(株)製〕を開繊し、これを上記スラリーに浸漬し、500 Torrの減圧下で脱気した後に、4気圧のアルゴンガス雰囲気中で繊維束に含浸させた。含浸後の繊維束をアルゴンガス気流下に100℃に加熱してキシレンを蒸発除去した。次に電気炉にて、窒素ガス気流下で50℃/時間の昇温速度で1300℃まで昇温し、1300℃で1時間保持した後、1000℃まで100℃/時間の降温速度で降温し、その後室温まで放冷して、含浸物の焼成を行った。この含浸と焼成を5回繰り返すことにより、本発明のマトリックスを用いた複合材料を得た。得られた複合材料の引張強度を表1に示す。尚、この引張強度は「石油産業活性化センター」材料試験法規格の「長繊維強化セラミックス基複合材料の室温及び高温引張応力-ひずみ挙動試験方法(PEC-TSCMC

01-1997)に準拠して測定されたものである。

【0042】実施例2～5及び比較例1

実施例1のBMASガラスセラミックス粉末の割合を表1に示す割合に変えた以外は、実施例1と同様の方法で複合材料を得た。得られた複合材料の引張強度を表1に示す。

【0043】実施例6

実施例1で用いた「チラノ繊維TM-S6」に代えて市販の「チラノ繊維ZMI-S5」〔商品名、宇部興産(株)製〕を用い、且つBMASガラスセラミックス粉末に代えて市販のZrSiO₄粉末〔和光純薬工業(株)製〕を用いる以外は実施例1と同様にして複合材料を得た。得られた複合材料の引張強度を表2に示す。

【0044】実施例7～10及び比較例2

実施例6のZrSiO₄粉末の割合を表2に示す割合に変えた以外は、実施例6と同様の方法で複合材料を得た。得られた複合材料の引張強度を表2に示す。

【0045】実施例11

実施例6と同様にして含浸物の焼成を1回行った。この*

*含浸と焼成により炭化ケイ素系マトリックス部の形成が行われる。次に、炭化ケイ素系マトリックスを一部形成させた繊維束を、製造例3で得られたSAS系ゾルゲル溶液に浸漬し、500 Torrの減圧下で脱気した後、4気圧のアルゴンガス雰囲気中で繊維束に含浸させた。含浸後の繊維束を空気流通下に80℃に加熱してイソプロピルアルコールを蒸発除去した。次に電気炉にて、空気流通下で50℃/時間の昇温速度で800℃まで昇温し、800℃で1時間保持した後、室温まで放冷して、含浸物の無機化を行った。この含浸と無機化により、SrO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスからなる酸化物相マトリックス部の形成が行われる。炭化ケイ素系マトリックス部の形成と酸化物相マトリックス部の形成を3回繰り返すことにより、本発明のマトリックスを用いた複合材料を得た。このマトリックス全体の重量に対する酸化物相マトリックス部の割合は35%であった。得られた複合材料の引張強度を表3に示す。

【0046】

【表1】

		マトリックス中での BMASガラスセラミックス の割合 (%)	引 張 強 度 (MPa)				
			室 温	1000℃	1200℃	1300℃	1400℃
実 施 例	1	10	500	320	290	260	200
	2	20	520	330	300	270	220
	3	30	440	390	380	340	280
	4	50	380	300	270	220	170
	5	80	320	260	230	180	150
比較例1		0	250	200	180	160	140

実施例1～5における複合材料のマトリックス中の炭化ケイ素系セラミックスは、実質的にSi、Ti、C、Oからなる非晶質構造となっていた。また酸化物相は、ガラスセラミックスから形成されており、マトリックス中に均一に分散したネットワーク構造となっていた。

比較例1における複合材料のマトリックス中には酸化物相が分散されていなかった。

【0047】

【表2】

		マトリックス中での ZrSiO ₄ の割合 (%)	引 張 強 度 (MPa)				
			室 温	1000℃	1200℃	1300℃	1400℃
実 施 例	6	10	450	400	390	380	360
	7	20	480	410	400	390	380
	8	30	500	430	420	410	400
	9	50	420	400	380	340	300
	10	80	380	360	330	300	250
比較例2		0	310	250	220	190	180

実施例6～10における複合材料のマトリックス中の炭化ケイ素系セラミックスは、実質的にSi、Ti、C、Oからなる非晶質構造となっていた。また酸化物相は、ZrSiO₄から形成されており、マトリックス中に均一に分散したネットワーク構造となっていた。

比較例2における複合材料のマトリックス中には酸化物相が分散されていなかった。

【0048】

【表3】

	引 張 強 度 (MPa)				
	室 温	1000℃	1200℃	1300℃	1400℃
実施例11	490	420	400	380	370

実施例11における複合材料のマトリックス中の炭化ケイ素系セラミックスは、実質的にSi、Ti、C、Oからなる非晶質構造となっていた。また酸化物相は、ガラスセラミックスから形成されており、マトリックス中に均一に分散したネットワーク構造となっていた。

【0049】

- 20 【発明の効果】本発明によれば、高温における耐熱性、耐酸化性及び機械的特性に優れた高強度複合材料用マトリックスが提供される。本発明のマトリックスを用いて製造されたセラミックス基複合材料は、特に航空・宇宙分野における各種成形物等の材料として有用である。